PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08F 220/04, A61L 15/60 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/06190

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1997 (20.02.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03203

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juli 1996 (19.07.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 29 348.7 9. August 1995 (09.08.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: DAHMEN, Kurt [DE/DE]; Von-Velsen-Strasse 6, D-41239 Mönchengladbach (DE). PEPPMÖLLER, Reinmar [DE/DE]; Alte Kemmerhofstrasse 189, D-47802 Krefeld (DE).

(74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ABSORBING AGENTS FOR WATER AND AQUEOUS LIQUIDS AND PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND USE

(54) Bezeichnung: ABSORPTIONSMITTEL FÜR WASSER UND WÄSSRIGE FLÜSSIGKEITEN SOWIE VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to a powdered, water and aqueous liquid-absorbent cross-linked polymer consisting of polymerized unsaturated monomers containing acid groups which are neutralised as salts to the extent of at least 50 mol% and may contain other monomers copolymerisable with the acid group-containing monomers and water-soluble polymers, in which the polymer consists of 5-30 mol%, in relation to the monomer component containing acid groups, of partly neutralised acid polymerised monomers. The polymer is highly retentive, highly liquid-absorbent under pressure and has a high swelling pressure and a small proportion of soluble components. The invention also relates to a process for producing said polymer and its use as a component in body-fluid-absorbent sanitary articles and bandages, in cables conducting current and light, as a floor improvement material, a packaging material component and in deposits for the controlled emission of active agents.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein pulverförmiges, Wasser und wässrige Flüssigkeiten absorbierendes, vernetztes Polymerisat, gebildet aus polymerisierten, ungesättigten, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die zu mindestens 50 mol-% neutralisiert als Salze vorliegen und die gegebenenfalls weitere, mit den Säuregruppen enthaltenden Monomeren copolymerisierbare Monomere sowie wasserlösliche Polymere enthalten, wobei das Polymerisat aus zu 5-30 mol-%, bezogen auf den Säuregruppen enthaltenden Monomerenanteil, teilneutralisierten sauren polymerisierten Monomeren gebildet wird. Das Polymerisat weist hohe Retention, hohe Flüssigkeitsaufnahme unter Druck, einen hohen Quelldruck sowie einen geringen Anteil an löslichen Bestandteilen auf. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieses Polymerisats und seine Verwendung als Komponente in Körperflüssigkeiten absorbierenden Sanitärartikeln und in Wundabdeckungen, in Strom und Licht leitenden Kabeln, als Bodenverbesserungsmittel, als Komponente in Verpackungsmaterialien und in Depotmaterialien zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoffen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien
AT	Österreich
AU	Australien
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
BY	Belarus
CA	Kanada
CF	Zentrale Afrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CN	China
CS	Tschechoslowakei
CZ	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
EE	Estland
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabon
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IE	Irland
IT	Italien
JP	Japan
KE	Kenya
KG	Kirgisistan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
KZ	Kasachstan
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LR	Liberia
LK	Litauen
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Republik Moldau
MG	Madagaskar
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauretanien
MW	Malawi
MX	Mexiko
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SG	Singapur
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
SZ	Swasiland
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TT	Trinidad und Tobago
UA	Ukraine
UG	Uganda
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Usbekistan
VN	Vietnam

Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft wasserunlösliche, wasserquellbare Polymerisate mit hohem Aufnahmevermögen für Wasser und wässrige Flüssigkeiten auf der Basis von vernetzten, hydrophilen Homo- und Copolymerisaten sowie Pfropfpolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten, Säuregruppen enthaltenden, polymerisierbaren Monomeren und das Herstellungsverfahren sowie die Verwendung dieser Polymerisate.

Polymerisate, die große Mengen von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten wie Urin aufnehmen, sind als superabsorbierende Polymere bekannt.

Die Herstellung der Absorptionsmittel erfolgt durch radikalische Polymerisation unter vorzugsweiser Verwendung von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure und deren Alkalisalze, in wässriger Lösung oder nach den Verfahren der inversen Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wie sie in US 4,286,082, DE-PS 27 06 135, US 4,340,706, DE-PS 37 13 601 und DE-PS 28 40 010 beschrieben werden.

Durch die Auswahl der Monomerenzusammensetzung, der Vernetzer sowie der Polymerisationsbedingungen und der Verarbeitungsbedingungen für das Polymerisatgel lassen sich Polymerisate mit unterschiedlichen Absorbereigenschaften herstellen. Weitere Möglichkeiten bietet die Herstellung von Pfropfpolymerisaten, beispielsweise unter Verwendung chemisch modifizierter Stärke, Cellulose und Polyvinylalkohol nach DE-OS 26 12 846 und die Nachbehandlung der Polymerisatgele oder der pulverförmigen Harze durch Nachvernetzung der Oberflächen der Polymerisatpartikel, beispielsweise nach DE 40 20 780 C1.

Für die Verwendung der Polymerisate in Hygiene und Sanitärbereich werden Polymerisate erzeugt, deren Neutralisationsgrad zwischen 50 und 80 Mol%, bezogen auf die polymerisierten, Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten, beträgt, so daß bei der Verwendung hautneutral wirkende Hydrogele gebildet werden.

Die Einstellung des Neutralisationsgrades kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, wobei die Neutralisation oder teilweise Neutralisation der sauren Monomeren häufig vor der Polymerisation vorgenommen wird. Aber auch die Neutralisation oder teilweise

Neutralisation von saure, polymerisierte Monomereinheiten enthaltendem Hydrogel ist bekannt.

Nach EP 205 674 A1 werden vorteilhaft völlig saure Polymerisate bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 °C, vorzugsweise 5 bis 40 °C hergestellt, die durch nachträgliche Teilneutralisation des Hydrogels eingestellt werden. Die Polymeriste zeichnen sich durch eine verbesserte Gelstärke und Absorptionskapazität sowie durch einen geringen wasserlöslichen Polymerisatanteil aus.

Nach US 5,145,906 und EP 530 438 B1 werden ohne Neutralisation der Monomeren aus Acrylsäure zusammen mit wasserlöslichen Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 20 °C unter adiabatischen Bedingungen Polymerisatgele hergestellt, die anschließend zerteilt und durch wässrige Basen teilweise oder vollständig neutralisiert und dann in Gegenwart eines Nachvernetzungsmittels erneut zerkleinert und einer Wämebehandlung unterworfen werden.

Die genannten Verfahren sind nachteilig, da die Polymerisation der Monomerenlösung, wie EP 467 073 A1 zeigt, sehr langsam verläuft, so daß die Polymerisation nur diskontinuierlich im Batchverfahren betrieben werden kann. Die Erhöhung der Initiatormenge oder eine erhöhte Reaktionstemperatur wirken sich nachteilig auf die gewünschten Polymerisateigenschaften aus. Weiterhin bereitet es Schwierigkeiten, das vollständig saure Polymerisatgel zu zerteilen und die Neutralisation erfolgt wegen des diffusionsbestimmten Vorgangs langsam, wobei im Oberflächenbereich der Polymerisatpartikel ein Basenüberschuß verbleibt, während noch reaktionsfähige polymerisierte Säuregruppe enthaltende Monomereinheiten im Gelinneren vorliegen, wo sie jedoch für die Nachvernetzung im Oberflächenbereich nicht verfügbar sind.

In EP 467 073 A1 werden daher Polymerisate beschrieben, die bei einer kontrollierten Polymerisationstemperatur im Bereich von 20 bis 70 °C, inbesondere bei 55 bis 60 °C innerhalb von 5 Std. erhalten werden. Nach dem beschriebenen Verfahren erfolgt dann eine Neutralisation der Polyacrylsäure bis zu einem Neutralisationsgrad von 72 %. Das getrocknete und gemahlene Polymerisat wird anschließend der Nachvernetzung zugeführt. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Polymerisate weisen jedoch nur eine

begrenzte Flüssigkeitsabsorption bei der Aufnahme von Flüssigkeiten unter Druckbelastung auf. Weiterhin weisen die bekannten Polymerisate nach der Flüssigkeitsabsorption ein erhebliches Rückfeuchtungsverhalten auf, das bei der Anwendung, insbesondere im Hygienebereich nachteilig ist.

Es besteht daher die Aufgabe, Polymerisate mit verbesserten Absorptionseigenschaften, insbesondere mit verbesserter Flüssigkeitsaufnahme unter Druckbelastung und verbesserten Rewet-Verhalten und ein Verfahren zu ihrer Herstellung unter Verkürzung der Polymerisationszeit und unter Verbesserung der Nachvernetzung bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein pulverförmiges, Wasser- und wässrige Flüssigkeiten absorbierendes, vernetztes Polymerisat, gebildet aus a) 55 - 99,9 Gew.% mindestens eines polymerisierten, ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, das zu mindestens 50 Mol% neutralisiert als Salz vorliegt, b) 0 - 40 Gew.% polymerisiertem, ungesättigten, mit dem Monomeren nach a) copolymerisierbaren Monomoren, c) 0,01 - 5,0 Gew.% mindestens eines Vernetzungsmittels und d) 0 - 30 Gew.% eines wasserlöslichen Polymeren, wobei die Summe der Komponenten a) - d) 100 Gew.% ergibt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Polymerisat aus zu 5 - 30 Mol%, bezogen auf den Säuregruppen enthaltenen Monomerenanteil, teilneutralisierten sauren Polymerisatgelen gebildet wird und

- eine Retention für eine 0,9 %ige wässrige NaCl-Lösung von mindestens 25 g/g Polymerisat,
- eine Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von 50 g/cm² von mindestens 25 g/g Polymerisat,
- einen Quelldruck nach 20 Minuten von mindestens 700 g, bezogen auf 1 g Polymerisat,
- einen löslichen Anteil nach 16 Std. von höchstens 3,5 - 10 Gew.% und
- einen Rewet von höchstens 2,0 g aufweist.

Die Aufgabe wird weiter gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung dieses Polymerisats, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung mit einem Gehalt von höchstens 30 Gew.% Monomere, bezogen auf die gesamte Lösung, hergestellt wird, die ungesättigten, polymerisierbaren Säuregruppen enthaltenden Monomere vor der

Polymerisation mit Basen zu 5,0 - 30 Mol%, vorzugsweise zu 10 - 20 Mol% neutralisiert werden, die Polymerisation unter radikalischen Bedingungen bei einer Temperatur im Bereich von 5 - 30 °C vorzugsweise 8 - 15 °C durch chemische Initiatoren und/oder durch UV-Bestrahlung ausgelöst und adiabatisch fortgeführt wird, das Polymerisatgel nach der Grobzerkleinerung einer Feinzerkleinerung unterworfen wird und mit Basen so neutralisiert wird, daß das Polymerisat einen Gehalt von polymerisierten, neutralisierten Säuregruppen enthaltenden Monomereneinheiten von mindestens 50 Mol% enthält, eine Trocknung des Polymerisatgels auf einen Wassergehalt $\leq$ 10 Gew.% erfolgt und das getrocknete und gemahlene Polymerisat mit mindestens einem zweifach oder mehrfachfunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Vernetzungsmitteln bei einer Temperatur im Bereich von 140 - 240 °C zur Reaktion gebracht wird.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Polymerisate mit hohem Retentionswert und hohem Aufnahmevermögen unter konstantem oder ansteigendem Druck sowie mit geringen löslichen Polymerisatanteilen erhalten werden, wenn die Polymerisation statt mit der vollständig sauren Polymerenlösung mit einer Lösung durchgeführt wird, deren Säuregruppen enthaltende Monomere in geringer Menge durch die Zugabe von Basen neutralisiert worden sind. Der Bereich der Teilneutralisation liegt bei 5 - 30 Mol%, vorzugsweise 5 - 20 Mol% und besonders bevorzugt 5 - 10 Mol%, bezogen auf die Säuregruppen enthaltenden Monomere.

Als polymerisierbare ungesättigte Säuregruppen enthaltende Monomeren a) werden erfindungsgemäß wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure und Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie Vinylsulfonsäure, Acrylamido- und/oder Methacrylamido-alkylsulfonsäuren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacryloyloxiethansulfonsäure, 4-Vinylbenzolsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Vinylbenzolphosphonsäure eingesetzt.

Die bevorzugte wasserlösliche ungesättigte Carbonsäure ist Acrylsäure. Der Anteil anderer ungesättigter Carbonsäuren neben Acrylsäure im Polymerisat kann bis zu 50 Gew.% betragen.

Weiterhin werden als Monomere b) wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere Acrylamid, Methacrylamid, N-alkylierte (Meth)acrylamide, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Vinylamide, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, Vinylpyrrolidon sowie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethylacrylat und (Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylether und Allylether von Polyethylenglycolen verwendet.

Ebenso werden als Monomere b) mit geringer Löslichkeit in Wasser Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Ethylacrylat und Methylacrylat, Vinylacetat und Styrol in begrenzter Menge eingesetzt. Der Anteil dieser schwer oder begrenzt wasserlöslichen Monomere beträgt maximal 10 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomeren.

Die genannten Monomeren werden zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten mit mindestens zwei Monomeren in beliebiger Kombination eingesetzt. Die Monomerenmischung kann weiterhin wasserlösliche Polymere d) mit einem Gehalt von 0 - 30 Gew.%, bezogen auf die Komponenten der Monomerenlösung enthalten. Beispiele hierfür sind wasserlösliche Homo- oder Copolymerisate der zuvor genannten Monomeren, wie Polyacrylsäure, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyalkylenglykol, Stärke, Stärkederivate, pfropfpolymerisierte Stärke, Cellulose und Cellulosederivate, wie Caboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose sowie Galaktomannane und dessen oxalkylierte Derivat.

Die wässrigen Monomerenlösung enthält mindestens einen Vernetzer c) mit einem Anteil von 0,01 - 5,0 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew.% bezogen auf alle Anteile der Komponenten a), b) und c) der Monomerenlösung. Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe enthalten. Beispiele hierfür sind: Methylenbisacrylamid, Acrylate und Methacrylate von Polyolen wie Butandiol-diacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyethylenglycol-diacrylat und Trimethylolpropantriacrylat und/oder die Acrylate und Methacrylate der oxalkylierten genannten Polyole, wie des oxalkylierten Trimethylolpropans und des oxalkylierten Pentaerythrits. Vernetzer dieses Typs sind unter den Handelbezeichnungen Sartomer und Craynor (Fa. Crayvalley Kunstharze GmbH, DE-47918 Tönisvorst) bekannt, von

denen insbesondere Sartomer 415, Sartomer 454, Sartomer 494, Sartomer 610 und Craynor 435 verwendbar sind, weiterhin Di- und Polyester von Polyolen und oxethylierten Polyolen mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, wie (Meth)acrylsäureestern von 1,2-Propylenglycolpentaerythrit, Glycerin und Polyglycerin sowie Monoester ungesättigter Alkohole und ethoxylierter ungesättigter Alkohole mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Monocarbonsäuren wie Allylacrylat und -methacrylat, Monoallylmaleinat, Allylpolyethylenglycoletheracrylat und -methacrylat, Allylitaconat, Allylpolyethylenglycolether-itaconat und Monoallylpolyethylenglycolether-maleinat, weiterhin Diallylacrylamid, Diallylphthalat, Diallyladipat, Triallylcitrat und Trimonoallylpolyethylenglycolethercitrat, weiterhin Allylether von Di-und Polyolen und deren Oxethylate, wie die Diallylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, die Triallylether von Glycerin, oxethyliertem Glycerin, Trimethylolpropan und oxethyliertem Trimethylolpropan, die Tetraallylether von Pentaerythrit und oxethyliertem Pentaerythrit sowie Tetraallyloxiethan sowie Polyglycidylether, wie z. B. Ethylenglycoldiglycidether und Glyceringlycidylether. Weiterhin Amine und/oder deren Salze und Amide mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Alkylgruppen, wie Di- und Triallylamin und Tetraallylammoniumchlorid.

Zur Initierung der radikalischen Polymerisation werden die gebräuchlichen Initiatoren verwendet, z. B. Peroxo- und Azoverbindungen, vorzugsweise in Wasser lösliche und/oder dissoziierende Peroxo- und Azoverbindungen, wie tert. Butylhydroperoxid und 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid, sowie Redoxsysteme gebildet aus Natrium- und Kaliumperoxomonosulfat, Natrium- und Kaliumperoxidisulfat und Wasserstoffperoxid mit Natrium- und Kaliumsulfit, Natrium- und Kaliumformamidinsulfinat und Ascorbinsäure.

Bei Verwendung der Redoxsysteme wird vorzugsweise das Oxydationsmittel vorgelegt und das Reduktionsmittel danach zugegeben. Insbesondere bei kontinuierlicher Polymerisation erfolgt die Initiierung durch Photokatalyse mit UV-Licht und den bekannten Sensibilisatoren.

Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Monomeren erfolgt vorzugsweise vor der Zugabe der anderen Komponenten der Monomerenlösung sowie bevorzugt unter Vorlage der Base. Geeignete Basen sind die Alkalihydroxide, Ammoniak und die

aliphatischen primären und sekundären Amine sowie Alkalicarbonate und Alkalihydrogencarbonate. Bevorzugt werden die Alkalihydroxyde Natriumhydroxid und Kalihydroxid sowie Ammoniak und Soda.

Die Monomerenlösung wird vor der Polymerisation auf eine Temperatur im Bereich von 5 - 30 °C, vorzugsweise 8 - 20 °C abgekühlt. Nach der Initiierung erfolgt die Polymerisation im Gegensatz zu den bekannten Arbeitsweisen überraschenderweise ohne inhibierende Effekte, das heißt ohne zeitliche Verzögerung sowohl in der Startphase als auch im weiteren Verlauf der Polymerisation. Die Polymerisation wird im diskontinuierlichen Batchverfahren oder vorteilhaft in kontinuierlicher Weise, z. B. auf dem Bandreaktor vorgenommen.

Das gebildetete Polymergel wird anschließend einer Grob- und Feinzerteilung mittels üblicher Reiß- und/oder Schneidwerkzeuge unterworfen. Die Feinzerteilung erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines Schneidextruders über endständige Lochscheiben, deren Öffnungen Durchmesser im Bereich von 2 - 20 mm, vorzugsweise 5 - 15 mm und besonders bevorzugt 8 - 13 mm aufweisen.

Die nachträgliche Neutralisation des zerkleinerten Polymeristgels erfolgt mit den bei der Teilneutralisation angegebenen Basen, wobei wiederum vorzugsweise Natronlauge, Kaliumlauge und/oder Ammoniak oder Soda, z. B. als $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Die Neutralisation erfolgt in einfachen Mischaggregaten z. B. in einer rotierenden Trommel oder in einem Draismischer, wobei die wässrige Lösung der Basen, beispielsweise über Düsen oder Sprühlanzen eingetragen wird. Die Neutralisation erfolgt, bis mindestens 50 Mol%, vorzugsweise 60 - 80 Mol% der Säuregruppen enthaltenden, polymerisierten Monomereinheiten als Salze vorliegen. Die nachträgliche Neutralisation kann auch während der Feinzerteilung des Gels, beispielsweise bei der Zerteilung im Extruder erfolgen.

Durch die geringe Teilneutralisation der Monomerenlauge wird die Affinität des Polymerisatgels gegenüber der Base, vorzugsweise Alkalilauge so verbessert, daß in der Regel ein einfaches Mischaggregat zur Durchführung der weiteren Neutralisation in einem kurzen Zeitraum ausreichend ist, wodurch eine mechanische Schädigung des Polymergels weitgehend vermieden wird.

Die Trocknung des Polymerisatgels erfolgt bis zu einem Wassergehalt im Bereich von 5 - 20 Gew.%, vorzugsweise von ≤ 10 Gew.% bei Temperaturen im Bereich von 100 - 190 °C. Anschließend wird das Trockengut auf eine Korngröße im Bereich von 20 - 3000 µm, vorzugsweise 150 - 850 µm zu Polymerisatpulver gemahlen. Die Nachvernetzung des Polymerisats erfolgt auf der Oberfläche der getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem zwei- oder mehrfach funktionellen, mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, reagierenden Vernetzungsmittel, das vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung aufgebracht wird. Als Nachvernetzungsmittel sind Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure geeignet. Der Zusatz eines Veresterungskatalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure ist vorteilhaft. Weiter geeignete Vernetzungsmittel sind Di- und Polyglycidylether von Polyolen und Polyethylenglycolen. Solche Verbindungen sind unter dem Handelsnamen Denacol (Nagase (Europe) GmbH, Düsseldorf) kommerziell erhältlich.

Die Nachvernetzung wird bei Temperaturen im Bereich von 150 - 250 °C, vorzugsweise 150 - 200 °C in einem Mischaggregat, beispielsweise in einem Naramischer vorgenommen.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren führt zu Polymerisaten, die sich durch deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber den herkömmlichen Produkten auszeichnen. Sie besitzen eine Retention in 0,9%iger wässriger NaCl-Lösung von mindestens 25 g/g Polymerisat, vorzugsweise von mindestens 33 g/g Polymerisat. Sie erreichen unter einer Druckbelastung von 50 g/cm² eine Flüssigkeitsaufnahme von mindestens 25 g/g Polymerisat, vorzugsweise mindestens 27 g/g Polymerisat. Die durch Absorption von Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten gequollenen erfindungsgemäßen Polymerisate besitzen im gequollenen Zustand, auch unter Druckbelastung, eine hohe Permeabilität für diese Flüssigkeiten, so daß bei nacheinander erfolgendem mehrfachen Flüssigkeitsangebot eine gute Verteilung der Flüssigkeiten unter vollständiger Ausnutzung des Aufnahmevermögens der Polymerisate erreicht wird. Weiterhin geben sie nur in sehr begrenztem Maße die absorbierte wässrige Flüssigkeit ab, so daß der Rewet-Wert höchstens 2,0 g, vorzugsweise höchstens 1,0 g beträgt. Ihre Fähigkeit zur

Flüssigkeitsaufnahme wird weiterhin durch einen sehr hohen Quelldruck nach der Methode von Stevens LFRA Texture Analyser von mindestens 700 g, vorzugsweise mindestens 850 g und besonders bevorzugt von mindestens 1000 g gekennzeichnet. Die erfindungsgemäßen Polymerisate besitzen einen Gehalt an löslichen Polymerisatanteilen von unter 10 Gew.%, vorzugsweise unter 5 Gew.% und besonders bevorzugt unter 3,5 Gew.%.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Absorptionsmittel können mit weiteren Substanzen abgemischt werden. Solche Substanzen sind beispielsweise Füllmittel, wie Kreide, Bentonit oder Kieselgur sowie Fasermaterialien, wie Hanf-, Viskose- oder Cellulosefaser. Auch Farbpigmente, UV-Absorber, Antioxidantien und Agrochemikalien, wie Düngemittel, Herbizide, Fungizide und Insektizide sind als Komponenten einsetzbar.Die erfindungsgemäßen Polymerisate können in den verschiedenen Bereichen eingesetzt werden, vorzugsweise in Hygieneartikeln, wie Babywindeln, Monatsbinden, Wundpflastern und Inkontinenzbeuteln, die der schnellen und vollständigen Absorption von Urin Menstruationsblut und Wundsekret dienen, weiterhin als Komponente in Verpackungsbeilagen zur Aufnahme von aus Lebensmitteln freiwerdenden Flüssigkeiten, in Kabelfüllmassen zur Verhinderung des Wassereinbruchs bei Seewasserkabeln und in horti- und agrikulturellen Substraten, die als Bodenverbesserungsmittel oder als Depotmaterialien zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoffen eingesetzt werden.
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele belegt, in denen die folgenden Prüfverfahren verwendet werden:

Retention (TB):
Es werden 200 mg Superabsorber in einen Teebeutel eingewogen und in eine physiologische Kochsalzlösung (0,9 Gew.-% NaCl) 30 min. eingetaucht. Danach wird der Teebeutel zur Entfernung des ungebundenen Wassers 10 min. an den Ecken aufgehängt und dann 5 min. in einer Zentrifuge bei ca. 1400 Upm geschleudert. Das resultierende Gewicht wird um den Blindwert und die Einwaage vermindert und auf 1g umgerechnet (TB g/g).

Absorption unter Druck (AAP):
Es werden 0,9 g Superabsorber gleichmäßig in einen Zylinder mit einem Innendurchmesser von 6 cm gegeben, dessen Boden aus einem Siebgewebe mit der

Maschenweite 35 µm besteht. Auf den Superabsorber drückt ein Gewicht mit wahlweise 20 g/cm^3 ($AAP_{0,3psi}$) oder 50 g/cm^3 ($AAP_{0,7psi}$). Die Zylindereinheit wird gewogen und anschließend auf eine keramische Filterplatte gestellt, die niveaugleich in physiologische Kochsalzlösung eintaucht. Nach 1 Stunde wird die Zylindereinheit zurückgewogen. Als Absorptionswert gilt der Quotient aus der Gewichtsdifferenz der Zylindereinheiten und der Einwaage des Superabsorbers [($G_{nachher}$ - G_{vorher})/Einwaage].

Rewet

Der Rewet-Test erfolgt nach den Angaben in EP 0 631 768 A1, S. 19, Z. 39 bis S. 20, Z. 4, wobei anstelle des synthetischen Urins eine 0,9%ige, wässrige NaCl-Lösung verwendet wird.

Quelldruck (QD):

Die Bestimmung des Quelldrucks Q erfolgt mit Hilfe des Stevens L.F.R.A. Texture Analyser, C. Stevens & Son Ltd., Laboratory Division, St. Albans AL1 1 Ex Hertfordshire, England.
Es werden 0,500 g Superabsorber der Fraktion 20 - 50 mesh in den dazugehörigen Meßzylinder mit 2,7 cm Durchmesser eingewogen und mit 10 ml 0,9%iger NaCl-Lösung versetzt. Danach wird der Meßzylinder mit Hilfe eines Laborboys so weit hochgefahren, bis der Stand der Unterkante des zylindrischen Meßkörpers von der Oberfläche der sich im Meßzylinder befindlichen probe 12 mm beträgt. Durch die Ausdehnung des Gels wird der Meßzylinder nach oben gegen eine Zwei-Weg-Kraftmeßzelle gedrückt und am Gerät in Gramm angezeigt.

Restmonomer (RM):

Die Bestimmung der Restmengen von Acrylsäure im Superabsorber erfolgt nach Extraktion mit physiologischer Kochsalzlösung bis zum Gleichgewichtszustand gaschromatographisch.

Lösliche Anteile (LA):

Der innerhalb von 16 Stunden extrahierbare, carbonsäurebezogene Polymeranteil in einem Superabsorber wird nach einer Methode bestimmt, die in Eu.P.Appl. 0 205 674, S. 34 - 37 beschrieben ist, mit dem Unterschied, daß an Stelle des synthetischen Urins

physiologische Kochsalzlösung benutzt wird. Die Mengenangabe erfolgt in Gew.% bezogen auf das getrocknete, gemahlene Polymerisat.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsdaten erläutert:

Beispiel 1:

80 g Acrylsäure und 0,24 g eines Triacrylates von einem oxethylierten (15 Mole Ethylenoxid) Trimethylolpropan werden in 244 g Wasser gelöst und mit 4,4 g 50 %-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8 °C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,033 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35 %) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,003 g Ascorbinsäure gestartet.

Nach einer Initiierungsphase von ca. 5 min steigt die Temperatur stetig an und erreicht nach ca.20 min. die Maximaltemperatur von 72°C. Für die Nachreaktion werden weitere 15 min. eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen Fleischwolf gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 57,8 g 50 %-iger Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70 %), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von <10 % getrocknet und auf eine Partikelgröße von >180 bis <850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5 % atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 2:

80 g Acrylsäure und 0,2 g eines Triacrylates von einem oxethylierten (3 Mole Ethylenoxid) Trimethylolpropan werden in 244 g Wasser gelöst und mit 8,9 g 50 %-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8 °C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,033 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35 %) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,003 g Ascorbinsäure gestartet.

Nach ca.20 min. wird die Maximaltemperatur von 74°C erreicht. Für die Nachreaktion werden weitere 15 min. eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen Fleischwolf gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit

horizontaler Rührwelle mit 53,3 g 50 %-iger Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70 %), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von <10 % getrocknet und auf eine Partikelgröße von >180 bis <850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5 % atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 3:

80 g Acrylsäure und 0,16 g Trimethylolpropan werden in 244 g Wasser gelöst und mit 8,9 g 50 %-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8 °C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,033 g 2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35 %) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,003 g Ascorbinsäure gestartet.
Nach ca.20 min. wird die Maximaltemperatur von 74°C erreicht. Für die Nachreaktion werden weitere 15 min. eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen Fleischwolf gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 53,3 g 50 %-iger Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70 %), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von <10 % getrocknet und auf eine Partikelgröße von >180 bis <850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5 % atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 4:

80 g Acrylsäure und 0,24 g eines Triacrylates von einem oxethylierten (15 Mole Ethylenoxid) Trimethylolpropan werden in 244 g Wasser gelöst und mit 8,9 g 50 %-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8 °C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,033 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35 %) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,003 g Ascorbinsäure gestartet.

Nach ca.20 min. wird die Maximaltemperatur von 74°C erreicht. Für die Nachreaktion werden weitere 15 min. eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen Fleischwolf gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 53,3 g 50 %-iger Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70 %), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von <10 % getrocknet und auf eine Partikelgröße von >180 bis <850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5 % atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 5:

80 g Acrylsäure und 1 g Polyethylen(600)-glykoldiacrylat werden zusammen mit 1 g Mowiol 5/88 (Fa.Hoechst) in 240 g Wasser gelöst und mit 8,9 g 50 %-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8 °C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,23 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid und 0,24 g Wasserstoffperoxid (35 %), eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,02 g Ascorbinsäure gestartet.
Die Maximaltemperatur von 75°C wird nach ca. 15 min. erreicht. Nach 15-minütiger Wartezeit für die Nachreaktion wird das entstandene Polymergel durch einen Fleischwolf gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 190,7 g uncalcinierter, fester Soda vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70 %), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von <10 % getrocknet und auf eine Partikelgröße von >180 bis <850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5 % atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 6:

80 g Acrylsäure und 1 g Polyethylen(400)-glykoldiacrylat werden zusammen mit 1 g Mowiol 5/88 (Fa.Hoechst) in 240 g Wasser gelöst und mit 26,7 g 50 %-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8 °C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,23 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid und 0,24 g Wasserstoffperoxid (35 %) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,02 g Ascorbinsäure gestartet.

Die Maximaltemperatur von 75°C wird nach ca. 15 min. erreicht. Nach 20-minütiger Wartezeit für die Nachreaktion erfolgte die Weiterverarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei zur Nachneutralisation 35,5 g 50 %-ige Natronlauge benutzt wurden.

Beispiel 7:

80 g Acrylsäure und 1 g Polyethylen(400)-glykoldiacrylat werden zusammen mit 1 g Mowiol 5/88 (Fa.Hoechst) in 240 g Wasser gelöst und mit 4,5 g 50 %-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8 °C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,23 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid und 0,24 g Wasserstoffperoxid (35 %) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,02 g Ascorbinsäure gestartet. Die Maximaltemperatur von 72°C wurde nach 25 min. erreicht. Nach 20-minütiger Wartezeit für die Nachreaktion erfolgte die Weiterverarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei zur Nachneutralisation 39,9 g 50 %-ige Natronlauge benutzt wurden.

Vergleichsbeispiel 1:

Polymerisationsversuch ohne Vorneutralisationsgrad:

80 g Acrylsäure und 0,24 g eines Triacrylates von einem oxethylierten (3 Mole Ethylenoxid) Trimethylolpropan wurden in 244 g Wasser gelöst. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8 °C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm wurden 0,033 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35 %) eingetragen. Dann wurde versucht, die Polymerisation (wie in Beispiel 1) mit 0,003 g Ascorbinsäure zu starten. Da dies nicht gelang, wurden 0,02 g Ascorbinsäure nachgesetzt. Nach einer Wartezeit von 5 min. sprang die Polymerisation an und erreichte nach ca. 30 min. die Maximaltemperatur von 64°C. Für die Nachreaktion wurden weitere 15 min. eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen Fleischwolf gegeben. Die zerkleinerte Masse wurde anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 62,2 g Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70 %), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von <10 % getrocknet und auf eine Partikelgröße von >180 bis <850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wurde mit Ethylencarbonat (0,5 % atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Tabelle 1

Eigenschaften der Polymerisate

	TB (g/g)	$AAP_{0,3}$ (g/g)	$AAP_{0,7}$ (g/g)	QD 20/120 min (g)	LA Gew.%	Rewet (g)
Bspl.1	34	36	28	850/900	4,5	0,5
Bspl.2	35	36	29	880/920	5	1,0
Bspl.3	35	36	28	850/890	5	1,0
Bspl.4	35	36	29	860/920	5	1,0
Bspl.5	34	37	30	1040/940	4	0,2
Bspl.6	34	37	30	1120/925	5	1,0
Bspl.7	35	36	29	910/920	4	2,0
Vergl.Bsp.1	32	34	25	820/850	4	2,5
Sanwet IM 4000*	31	29	19	577/496	5,2	2,5
Sanwet IM 7000*	35	29,5	16	609/522	5,4	2,9
Sanwet IM 7000*	33	34	20	529/567	2,8	8,5

* Fa. Hoechst AG

Tabelle 2

Retentionen saurer Polymergele (ca. 24 % wS. Acrylsäure-bez., nach Beispiel 2 bzw Vergl.Bsp. 1 mit unterschiedlichem Neutralisationsgrad:

Beispiel	Neutralisationsgrad (%)	TB (g/g)
Vergl.Bsp. 1	0	2,04
2	5	2.25
2	10	2,80
2	20	4,96
2	30	8,90

Die Daten der Tabelle 2 zeigen die starke Zunahme der Aufnahmefähigkeit von Acrylatgelen für wässrige Flüssigkeiten im Neutralisationsbereich von 0 bis 30 % der acrylsauren Polymergele anhand der Retentionswerte von physiologischer Kochsalzlösung.

Patentansprüche

1. Pulverförmiges, Wasser- und wässrige Flüssigkeiten absorbierendes vernetztes Polymerisat, gebildet aus

 a) 55 - 99,9 Gew.% mindestens eines polymerisierten, ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, das zu mindestens 50 Mol% neutralisiert als Salz vorliegt,
 b) 0 - 40 Gew.% polymerisiertem, ungesättigten, mit dem Monomeren nach a) copolymerisierbaren Monomoren,
 c) 0,01 - 5,0 Gew.% mindestens eines Vernetzungsmittels und
 d) 0 - 30 Gew.% eines wasserlöslichen Polymeren,

 wobei die Summe der Komponenten a) - d) 100 Gew.% ergibt,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat aus zu 5 - 30 Mol%, bezogen auf den Säuregruppen enthaltenden Monomerenanteil, teilneutralisierten, sauren, polymerisierten Monomeren gebildet wird und

 - eine Retention für eine 0,9 %ige wässrige NaCl-Lösung von mindestens 25 g/g Polymerisat,
 - eine Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von 50 g/cm² von mindestens 25 g/g Polymerisat,
 - einen Quelldruck nach 20 Minuten von mindestens 700 g, bezogen auf 1 g Polymerisat,
 - einen löslichen Anteil nach 16 Std. von höchstens 3,5 - 10 Gew.% und
 - einen Rewet von höchstens 2,0 g aufweist.

2. Polymerisat nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß es eine Retention für eine 0,9%ige, wässrige NaCl-Lösung von mindestens 30 g/g, vorzugsweise mindestens 33 g/g Polymerisat, eine Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von 50 g/cm² von mindestens 27 g/g Polymerisat und einen Quelldruck nach 20 Minuten von mindestens 850 g, vorzugsweise mindestens 900 g, bezogen auf 1 g Polymerisat aufweist.

3. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß es einen Quelldruck nach 20 Minuten von mindestens 800 g und nach 2 Stunden einen Druckabfall von höchstens 20 %, bezogen auf den Wert nach 20 Minuten aufweist.

4. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 - 3 dadurch gekennzeichnet, daß es einen extrahierbaren Anteil nach 16 Stunden von höchstens 3,5 Gew.% aufweist.

5. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 - 4 dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein synthetisches Polymer oder Copolymer und/oder ein natürliches Polymer und/oder ein Derivat eines natürlichen Polymers ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Polymerisats nach den Ansprüchen 1 - 5 dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung mit einem Gehalt von höchstens 30 Gew.% Monomere bezogen auf die gesamte Lösung, hergestellt wird, die ungesättigten polymerisierbaren Säuregruppen enthaltenden Monomere a) vor der Polymerisation mit Basen zu 5,0 - 30 Mol%, vorzugsweise zu 10 - 20 Mol% neutralisiert werden, die radikalische Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 5 - 30 °C, vorzugsweise 8 - 15 °C durch chemische Initiatoren und/oder durch UV-Bestrahlung ausgelöst und adiabatisch fortgeführt wird, das Polymerisatgel nach der Grobzerkleinerung einer Feinzerkleinerung und mit Basen so neutralisiert wird, daß das Polymerisat einen Gehalt von polymerisierten, neutralisierte Säuregruppen enthaltenden Monomereneinheiten von mindestens 50 Mol% enthält, eine Trocknung des Polymerisatgels auf einen Wassergehalt von 5 - 20 Gew.%, vorzugsweise $\leq$ 10 Gew.% erfolgt und das getrocknete und gemahlene Polymerisat mit mindestens einem zweifach oder mehrfachfunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Vernetzungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 140 - 240 °C zur Reaktion gebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigte polymerisierbare Säuregruppen enthaltende Monomere a) olefinisch ungesättigte,

polymerisierbare Mono- und/oder Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure verwendet werden.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7 dadurch gekennzeichnet, daß neben den Säuregruppen enthaltenden Monomeren a) andere wasserlösliche ungesättigte, polymerisierbare Monomere b), bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N-alkylierte (Meth)acrylamide, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Vinylamide, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, Vinylpyrrolidon sowie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethylacrylat und (Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylether und Allylether von Polyethylenglycolen verwendet werden.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 - 8 dadurch gekennzeichnet, daß wasserunlösliche oder in Wasser begrenzt lösliche Monomere b), bevorzugt Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Ethylacrylat und Methylacrylat, Vinylacetat und Styrol mit einem Anteil von bis zu 10 Gew.%, bezogen auf die Menge aller Monomeren eingesetzt werden.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 5 - 9 dadurch gekennzeichnet, daß die Feinzerkleinerung unter Verwendung eines Extruders mit endständiger Lochscheibe erfolgt, wobei die Öffnungen der Lochscheibe einen Durchmesser im Bereich von 2 - 20 mm, vorzugsweise 5 - 15 mm und besonders bevorzugt von 8 - 13 mm aufweisen.

11. Verwendung des Polymerisates nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Komponente in Körperflüssigkeiten absorbierenden Sanitärartikeln und in Wundabdeckungen.

12. Verwendung des Polymerisates nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Komponente in Windeln, Monatsbinden und Inkontinenzartikeln.

13. Verwendung des Polymeristes nach den Ansprüchen 1 bis 5 in Windeln mit einem Gewichtsanteil der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, bezogen auf die Gewichtsmenge von Polymerisat und Fluff von 15 - 100 Gew.%, vorzugsweise 35 - 100 Gew.% und besonders bevorzugt von 30 bis 70 Gew.%.

14. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente in strom- und lichtleitenden Kabeln.

15. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente als Bodenverbesserungsmittel.

16. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente in künstlichen Boden zur Pflanzenzüchtung.

17. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente in Verpackungsmaterialien.

18. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente in Depotmaterialien zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ial Application No
PCT/EP 96/03203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F220/04 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,95 11932 (ALLIED COLLOIDS LTD; JOHNSON IAN MICHAEL (GB); COULDWELL PAULINE L) 4 May 1995	1-5
A	see claims , page 10, example 1	6-18

X	DE,A,44 18 818 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 12 January 1995	1-5
A	see claims and page 4, lines 4 - 8	6-18

X	EP,A,0 315 185 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO; UNI CHARM CORP (JP)) 10 May 1989	1-5
A	see claim 1 and example 1	6-18

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 October 1996	1 1. 11. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Mergoni, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No
PCT/EP 96/03203

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,91 18031 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 28 November 1991	1-5
A	see claim 1 and example 1	6-18

A	EP,A,0 467 073 (SANYO CHEMICAL IND LTD) 22 January 1992 cited in the application	1-18
	see claims	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inten ...al Application No
PCT/EP 96/03203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9511932	04-05-95	AU-A-	7997994	22-05-95
		BR-A-	9406467	23-01-96
		CA-A-	2152362	04-05-95
		EP-A-	0675909	11-10-95
		FI-A-	953086	21-06-95
		NO-A-	952566	26-06-95
		ZA-A-	9408464	27-10-95
DE-A-4418818	12-01-95	AU-A-	7383894	06-02-95
		CA-A-	2166779	19-01-95
		WO-A-	9502002	19-01-95
		EP-A-	0707603	24-04-96
		ES-T-	2087840	01-08-96
		FI-A-	960083	08-01-96
EP-A-0315185	10-05-89	JP-A-	1121306	15-05-89
		JP-B-	7119264	20-12-95
		AU-B-	612193	04-07-91
		DE-A-	3882012	29-07-93
		DE-T-	3882012	18-11-93
		KR-B-	9513681	13-11-95
		US-A-	4948659	14-08-90
WO-A-9118031	28-11-91	DE-A-	4015085	12-12-91
		AT-T-	111924	15-10-94
		AU-B-	648559	28-04-94
		AU-A-	7789791	10-12-91
		CA-A-	2082506	12-11-91
		DE-D-	59103054	27-10-94
		EP-A-	0527867	24-02-93
		ES-T-	2037637	01-12-94
		US-A-	5408019	18-04-95
EP-A-0467073	22-01-92	CA-A-	2046688	18-01-92
		DE-D-	69108804	18-05-95
		DE-T-	69108804	24-08-95
		ES-T-	2070369	01-06-95
		JP-A-	4175319	23-06-92
		US-A-	5380808	10-01-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03203

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F220/04 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,95 11932 (ALLIED COLLOIDS LTD; JOHNSON IAN MICHAEL (GB); COULDWELL PAULINE L) 4.Mai 1995	1-5
A	siehe Ansprüche; Seite 10, Beispiel 1	6-18

X	DE,A,44 18 818 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 12.Januar 1995	1-5
A	siehe Ansprüche und Seite 4, Zeilen 4-8	6-18

X	EP,A,0 315 185 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO; UNI CHARM CORP (JP)) 10.Mai 1989	1-5
A	siehe Anspruch 1 und Beispiel 1	6-18

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22.Oktober 1996	11. 11. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Mergoni, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03203

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,91 18031 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 28.November 1991	1-5
A	siehe Anspruch 1 und Beispiel 1	6-18

A	EP,A,0 467 073 (SANYO CHEMICAL IND LTD) 22.Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-18

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 96/03203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9511932	04-05-95	AU-A-	7997994	22-05-95
		BR-A-	9406467	23-01-96
		CA-A-	2152362	04-05-95
		EP-A-	0675909	11-10-95
		FI-A-	953086	21-06-95
		NO-A-	952566	26-06-95
		ZA-A-	9408464	27-10-95
DE-A-4418818	12-01-95	AU-A-	7383894	06-02-95
		CA-A-	2166779	19-01-95
		WO-A-	9502002	19-01-95
		EP-A-	0707603	24-04-96
		ES-T-	2087840	01-08-96
		FI-A-	960083	08-01-96
EP-A-0315185	10-05-89	JP-A-	1121306	15-05-89
		JP-B-	7119264	20-12-95
		AU-B-	612193	04-07-91
		DE-A-	3882012	29-07-93
		DE-T-	3882012	18-11-93
		KR-B-	9513681	13-11-95
		US-A-	4948659	14-08-90
WO-A-9118031	28-11-91	DE-A-	4015085	12-12-91
		AT-T-	111924	15-10-94
		AU-B-	648559	28-04-94
		AU-A-	7789791	10-12-91
		CA-A-	2082506	12-11-91
		DE-D-	59103054	27-10-94
		EP-A-	0527867	24-02-93
		ES-T-	2037637	01-12-94
		US-A-	5408019	18-04-95
EP-A-0467073	22-01-92	CA-A-	2046688	18-01-92
		DE-D-	69108804	18-05-95
		DE-T-	69108804	24-08-95
		ES-T-	2070369	01-06-95
		JP-A-	4175319	23-06-92
		US-A-	5380808	10-01-95